

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-6963

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月11日

G 03 G 5/14

1 0 3

E-7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭62-103312

⑰ 出 願 昭62(1987)4月28日

優先権主張 ⑱ 昭61(1986)11月28日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭61-281914

㉑ 発 明 者	大 嶋 孝 一	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
㉒ 発 明 者	九 反 園 節	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
㉓ 発 明 者	小 島 成 人	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
㉔ 発 明 者	井 手 由 紀 雄	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
㉕ 発 明 者	永 目 宏	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
㉖ 発 明 者	納 所 伸 二	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
㉗ 出 願 人	株 式 会 社 リ コ ー	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
㉘ 代 理 人	弁 理 士 小 松 秀 岳	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

導電性支持体に光導電層、中間層及び、保護層を順次積層した電子写真感光体において、中間層がシリルイソシアネート化合物の分解生成物であることを特徴とする電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は電子写真感光体、更に詳しくは光導電層の表面に保護層を有する電子写真感光体の改良に関する。

〔従来技術〕

帯電、露光、現像、転写、クリーニングのプロセスを有する電子写真方式に用いられる感光体としては多くのものが実用化されている。

例えば無機材料においてはSe及びSe-Te合金、Se-As合金など蒸着膜があげられる。一方、有機材料においてはアゾ染料、シ

アニン染料及びフタロシアニン染料などの有機染料を有機バインダー中に分散した電荷発生層上にトリフェニルアミン系、あるいはヒドラゾン系電荷移動剤を含有した電荷移動層を設けた積層型感光体などが用いられている。これらの感光体に対して長時間高画質を保つ信頼性の要求が年々高まっている。

これらの感光体では、光導電層が露出している場合、本来の特性上の寿命以前に帯電過程のコロナ放電によるダメージと、複写プロセスで受ける他部材との接触による物理的あるいは化学的なダメージにより、コピー上に画像欠陥が生じ寿命を大きく縮めてしまうことが問題になっている。又、感光層表面が露出していることにより、感光体の表面性とトナーの性質の不適合のためのクリーニング不良の発生や、特に有機感光体に関して感光層が有機物で構成されていることによる長期使用時の摩耗の発生も改善すべき重要な課題になっている。

このような欠点を解消する方法として感光体

表面に保護層を設ける技術が知られている。具体的には、感光層の表面に有機フィルムを設ける方法(特公昭38-15446)、無機酸化物を設ける方法(特公昭43-14517)、接着層を設けた後絶縁層を積層する方法(特公昭43-27591)、或いはプラズマCVD法、光CVD法等によって、 $a-Si$ 層、 $a-Si:N:H$ 層、 $a-Si:O:H$ 層等を積層する方法(特開昭57-179859、特開昭59-58437)が開示されている。

しかしながら保護層が電子写真的に高抵抗($10^{11}\Omega\cdot cm$ 以上)になると、残留電位の増大、繰り返し時の得度等が問題となり実用上好ましくない。

上記欠点を補う技術として保護層を光導電層とする方法(特公昭48-38427、特公昭43-16198、特公昭49-10259、USP-2901348)、保護中に色素やリス酸に代表される移動剤を添加する方法(特公昭44-834、特開昭53-133444)、或いは金属や金属酸化物微粒子の添加により保護層の抵抗を制御する方法(特開昭53

-3338)等が提案されている。

しかし、このような場合には保護層による光の吸収が生じ、感光層へ到達する光量が減少するため、結果として感光体の感度が低下するという問題が生じる(所謂フィルター効果)。

また、特開昭57-30846に提案されているように平均粒径 $0.3\mu m$ 以下の金属酸化物を抵抗制御剤として保護層中に分散させることにより、可視光に対し実質的に透明とする方法もあるが、実際には $0.3\mu m$ 以上の粒子も多く存在するため、可視光の吸収、散乱が生じ、感光体の感度が低下するという欠点を持つ。

[目的]

本発明は感光層上に表面保護層を有する感光体であって、上記欠点を解消した機械的寿命の長い高耐久性の感光体であり、又、残留電位の低い、くり返しコピーによる残留電位上昇のない感光体を提供することを目的とする。

[構成]

本発明は、上記目的を達成するためになされ

たもので、導電性支持体に光導電層、中間層及び、保護層を順次積層した電子写真感光体において、中間層がシリルイソシアネート化合物の分解生成物であることを特徴とする電子写真感光体である。

本発明の電子写真感光体の構成を第1図に示すと、1は透明保護層で例えば酸化スズ微粒子を分散した有機高分子化合物からなるものであり、2はシリルイソシアネート化合物の分解生成物からなる中間層、3は光導電層、4は導電性支持体である。

この中間層に用いるシリルイソシアネート化合物としては、Rを官能基として一般的に次の様なものがある。

アルキルシリルイソシアネート型

$R_nSi(NCO)_{4-n}$ とその縮合物

アルコキシシリルイソシアネート型

$(RO)_nSi(NCO)_{4-n}$ とその縮合物

テトライソシアネート型

$Si(NCO)_4$ とその縮合物

ただし、上記において、 $n=1\sim 3$ である。

またRの具体的な官能基としては下記のものが例示できる。

炭化水素基：メチル基、エチル基、ブチル基、

オクチル基、オクタデシル基、フ

ェニル基、ベンジル基など

不飽和基：ビニル基、アクリル基、アリル

基、メタクリル基など

アルコキシ基：エトキシ基、プロポキシ基、フ

ェノキシ基など具体的な化合物と

しては下記のものが例示できる。

トリメチルシリルイソシアネート

ジメチルシリルイソシアネート

メチルシリルイソシアネート

ビニルシリルイソシアネート

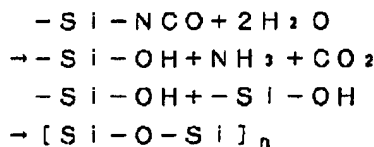
フェニルシリルイソシアネート

テトライソシアネートシラン

エトキシシラントリイソシアネート

シリルイソシアネート化合物は上記の如く

Si-NCO結合をもつもので、下記の如く、湿気分解反応でケイ素酸化膜を形成する。



したがって、Si-NCO結合をもつ化合物を基本成分として、ケイ素酸化膜形成剤ができる。必要に応じてアルキルシリケート、有機ポリマー、無機ポリマーも利用できる。又、チタン、ジルコニウム、スズ、アルミニウム、アンチモン等を加えて、メタロシロキサン結合を形成することもできる。

本発明はかかるシリルイソシアネート化合物の性質を利用して、すぐれた特性をもつ中間層が形成されることを発見してなされたものである。

これらの化合物は単独でも2種以上の混合物としても用いることができる。又、接着性改善のため、上記シリルイソシアネート化合物と他

の有機化合物との混合物及び必要ならば触媒を加えて用いることもできる。

中間層の膜厚は任意に設定されるが、10μ以下、好ましくは1μ以下、特に0.5μ以下が好適である。中間層の形成は浸漬法、スプレー法、気相法などの方法により成膜することができる。

本発明の感光体の光導電層としてはSe、Se-Te合金、Se-As合金の真空蒸着膜、ZnO、CdS、結晶Se粒子などの無機光導電体を有機バインダーに溶解した感光層を有する感光体、及びこれらの積層型の感光体、ポリビニルカルバゾール/2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン(PVK/TNF)等の有機感光体；又、銅フタロシアニンを電荷発生剤として電荷移動層を積層した積層型感光体を挙げることができる。

特に上記において、Se-Asを主体とする感光層は、As、Se原子の組成がAs: 0.1~45wt%、Se: 55~99.9wt%の範囲内にあり、感光層は単層でも複層でも構わない。又、感

光層はAs、Se以外にハロゲン、Te、Sb、Bi等の添加物の1種又は2種以上の元素を含有しても良い。感光層の形成法としてはAs、Seが上記の条件を満足する量の合金を作製して蒸着するか、複数の蒸発源に材料単体あるいは合金を入れて共蒸着すれば良い。

本発明にかかわる保護層としては有機高分子化合物に有機化合物又は無機化合物などの導電制御剤を適量添加したものが用いられる。具体的には有機化合物としてはメタロセン化合物など、無機化合物としては金、銀、銅、ニッケル、アルミニウムの粉末、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化インジウム、及び酸化アンチモン含有酸化スズ、酸化インジウム含有酸化スズなどが挙げられる。

表面保護層の比抵抗としては $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$ であり、好ましくは $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$ である。比抵抗が $1 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ 未満では画像ボケが生じ、 $1 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$ を超えると地肌汚れが生じ、この傾向は表面保護層の膜厚が

厚いほど顕著に表れる。

保護層の膜厚は任意に設定できるが、1~10μm、好ましくは2~7μmである。

導電性支持体としては導電体あるいは導電処理をした絶縁体が用いられる。たとえばAl、Ni、Fe、Cu、Auなどの金属あるいは合金、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ガラス等の絶縁性基体上にAl、Ag、Au等の金属あるいは In_2O_3 、 SnO_2 等の導電材料の薄膜を形成したもの、導電処理をした紙等が例示できる。

また導電性支持体の形状は特に制約はなく必要に応じて板状、ドラム状、ベルト状のものが用いられる。

つぎに実施例並びに比較例について述べる。

実施例1

Al板上に As_2Se_3 蒸着膜を60μの厚さに設けて感光層を形成した。これを電子写真特性評価機(川口電機製、SP-428型評価機)にて、正帯電にて帯電露光したところ、帯電電

位1028V、暗時20秒後の電位 240Vになった。

この感光膜上に、メチルシリルイソシアネート10重量部とテトラシリルイソシアネート10重量部と酢酸ブチル80重量部の混合液を浸漬 塗布して、25℃、60%RHにて2時間乾燥し、約2000Åの中間層を設けた。さらにこの上に、ポリエステル樹脂(V-200、東洋紡製)10重量部と酸化スズ粉末(酸化アンチモン10wt%含有、三菱金属製)6重量部とジクロルエタン90重量部を48時間ボールミル分散して得た分散液を塗布乾燥して、5μmの保護層を設けて感光体とした。

この感光体は帯電電位1832V、暗時20秒の電位1132Vとなり、高い電荷保持特性を示した。感度は800Vから80Vまでの露光量として、

1.60 lx・sec になり、高感度を示し、残留電位は20Vであった。

実施例2

実施例1と同様に感光膜を得た後、ビニルシリルイソシアネート7重量部とテトラシリルイ

ソシアネート10重量部を、酢酸ブチル80重量部の混合物を感光膜上に浸漬塗布し、25℃、60%RHにて2時間乾燥して2500Åの中間層を設けた以外、実施例1と同様の感光体を得た。

この感光体の帯電電位も1500V、暗時20秒後の帯電電位 980Vであった。800Vから80Vまでの感度は1.08 lx・sec、残留電位は12Vになり、優れた特性を示した。

実施例3

Alシリンダーに60μ厚のAs₂Se₃蒸着膜を形成した。この上に実施例1と同様の中間層を設けた。さらにこの上にスチレン-メタクリル酸-アクリル酸-N-メチロールアクリルアミド樹脂液(固形分40wt%)40重量部と酸化アンチモン10wt%含有酸化スズ粉末10重量部と適量量の溶媒を加え、ボールミルにて72時間分散した分散液を浸漬塗布し、120℃で30分乾燥し、約5μmの保護層を設けた。この感光体を用いて30万枚の連続コピー動作を行ったところ、保護層が剝離することなく、キズ等による画像異常

のない鮮明なコピーが得られた。

比較例1

実施例1において中間層を設けることなく、他は同様にして感光体を得た。この静電特性は、帯電電位18.6Vとなり、ほとんど帯電せず実質的な感度が得られなかった。

実施例4

アルミニウム素管(80φ×340L)に前処理(洗浄)を施した後、真空蒸着装置内にセットし、As₂Se₃合金を支持体上の膜厚が60μmとなる様に下記条件で抵抗加熱蒸着を行い光導電膜を作製した。

蒸着条件:

真空度 3×10⁻⁶ Torr

支持体温度 200℃

ボート温度 450℃

次にこの光導電膜上に下記に示す条件で作製した中間層形成液を塗布し、室内放置乾燥を行い、0.2μmの膜厚を持つ中間層を作製した。

中間層形成液:

メチルシリルトリイソシアネート

CH₃Si(NCO)₃ 2重量部

テトライソシアネートシラン

Si(NCO)₄ 6重量部

酢酸nブチル 72重量部

更にこの中間層上に下記に示す様に抵抗制御剤を添加したポリオール硬化型ウレタン樹脂の保護層形成液を120時間ボールミルにて分散した分散液を塗布し、120℃1時間で乾燥を行い、5μmの表面保護層を形成し感光体Aとした。

保護層形成液:

抵抗制御剤SnO₂微粉末(三菱金属製)

15重量部

ポリオール硬化型ウレタン樹脂

53重量部

ヘキサメチレンジイソシアネート

1重量部

メチルエチルケトン

46重量部

比較例2

実施例と全く同様な方法で光導電層を形成した上に、下記に示す条件で作製した中間層形成液を塗布し、100℃2時間で乾燥し0.2 μm の膜厚を持つ中間層を形成した。

中間層形成液：

ジルコニウムアセチルアセトネート

2重量部

アーマタクリロキシプロピル

トリメトキシシラン

(信越化学製KBM503) 1重量部

n-ブタノール

40重量部

更にこの中間層の上に実施例と全く同様な方法で低抵抗保護層を形成し感光体Bとした。

上記の様にして得た本発明品感光体Aと比較品感光体Bについて、放電電圧6KV、露光量11.5 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (光源はタングステンランプを使用)の条件で、帯電、露光を行い、表面電位が1000Vから200Vに光減衰する感度($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)を求め比較した。

表1に示すとおり、本発明品感光体Aは比較

品感光体Bに比べ著しく高感度であった。

更に本発明品の感光体Aについて複写枚数30万枚の耐久試験を行った結果、異常画像は全く認められず、初期と同様に良好な画像特性であった。

表 1

	感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)
本発明品感光体A	2.0
比較品 感光体B	2.5

[効果]

本発明は機械的寿命の長い高耐久性の感光体であり、又、残留電位の低い、くり返しコピーによる残留電位上昇のない優れた特性を有する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の層構成を示す説明図である。

- 1…透明保護層、2…中間層、3…光導電層、
4…導電性支持体。

図 1

